

明細書

イオン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイス

5 技術分野

本発明は、イオン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスに関するものである。

背景技術

10 燃料電池は、その高効率性やクリーンであることなどの理由から、次世代の環境配慮型電気エネルギー発生装置として注目され、各方面で盛んに開発が進められている。

燃料電池は、使用温度や使用条件がプロトン伝導体の性質に強く影響を与えるために、使用されるプロトン伝導体の種類によって燃料電池自体を大別することができる。このように、使用する
15 プロトン伝導体の特性が燃料電池性能に大きく影響することから、プロトン伝導体の性能向上が燃料電池の性能を向上する上で大きな鍵となる。

プロトン伝導体として、塩基性高分子と酸分子とを組み合わせ
20 てなる化合物を用いる研究が報告されている（例えば、Prog. Polym. Sci., 2000, 1463-1502 参照。）。また、硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）又はスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）のようなプロトン解離性の基を有するフラーレン化合物をプロトン伝導体として用いる例が報告されており、これによれば、 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ のプロ
25 トン伝導率を発現する。

しかしながら、上記のような塩基性高分子と酸分子とを組み合

わせてなる化合物をプロトン伝導体として用い、燃料電池を構成した場合、燃料電池の使用時に生成する水や燃料であるアルコール類（例えばメタノール溶液）に低分子酸が溶解してしまい、プロトン伝導の低下を招いてしまう。

5 プロトン伝導体として、フラーレン分子にプロトン解離性の基を結合させてなるフラーレン化合物を用いた場合もまた、フラーレン化合物は燃料であるアルコール類（例えばメタノール溶液）や、燃料電池の使用時に生成する水に対して可溶であるため、物理的に不安定であり、プロトン伝導の低下を招いてしまう。

10 本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、水や燃料に不溶であり、安定したプロトン等のイオン伝導を行うことができるイオン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスを提供することにある。

15 発明の開示

即ち、本発明は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；を有する、イオン伝導体に係るものである。

20 また、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；を溶媒に溶解させて均一溶液にする工程と、前記溶媒を除去する工程とを有する、イオン伝導体の製造方法に係るものである。

また、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；をそれぞれ溶媒に溶解させて各均一溶液にする工程と、これらの均一溶液を混合して不溶物を回収する工程とを有する、イオン伝導体の製造方法に係るものである。

さらに、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のモノマーと；を混合する工程と、前記混合物の重合を行い、前記誘導体と前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとを有するイオン伝導体を作製する工程とを有する、イオン伝導体の製造方法に係るものである。

また、本発明は、負極と、正極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記イオン伝導体が、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；を有する、電気化学デバイスに係るものである。

本発明において、上記の「イオン解離性の基」とは、プロトン等の（以下、同様）イオンが電離により離脱し得る基を意味する。さらに、上記の「塩基性の基」は、前記イオン解離性の基によるイオンの解離を促進すると共に、解離したイオンを受け取り、更にこの受け取ったイオンを、近接する前記イオン解離性の基又は

他の前記塩基性の基に供給することができる基を意味する。

本発明のイオン伝導体及びその製造方法によれば、前記イオン解離性の基が結合してなる前記誘導体と、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとの間でイオンコンプレックスを形成するため、水やメタノール溶液等に不溶であり、物理的に安定している。従って、安定したプロトン等のイオン伝導を行うことができる。

また、本発明の電気化学デバイスによれば、前記負極と前記正極との間に挟持された前記イオン伝導体が、上記したような優れた特性を有する本発明のイオン伝導体からなるので、上述したと同様の効果が奏せられる。従って、例えば室温等の低温下、及び乾燥時のスタートアップ可能な優れた性能を有するデバイスを実現することができる。

15 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施の形態による、本発明に基づくイオン伝導体の模式図である。

第2A図乃至第2B図は、同、本発明のイオン伝導体において母体となるフラーレン分子を示す模式図である。

20 第3図は、同、本発明のイオン伝導体において母体となるカーボンクラスタの種々の例を示す模式図である。

第4図は、同、カーボンクラスタの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

25 第5図は、同、カーボンクラスタの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

第6図は、同、カーボンクラスタの更に他の例（クラスタ

同士が結合しているもの)を示す模式図である。

第7A図乃至第7C図は、同、本発明のイオン伝導体の母体となるカーボンナノチューブ及びカーボンファイバーの概略図である。

5 第8図は、同、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとして用いることができる材料の構造式である。

第9図は、同、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーの一例の構造式である。

10 第10図は、同、燃料電池のプロトン伝導のメカニズムを示す模式図である。

第11図は、同、燃料電池の一例を示す概略断面図である。

第12図は、本発明の実施例による、実施例1で用いた前記誘導体としてのスルホン酸系フラーレン誘導体の模式図である。

15 第13図は、同、本発明に基づくイオン伝導体の複素インピーダンスの測定結果を示すグラフである。

第14図は、同、本発明に基づくイオン伝導体のイオン伝導率の測定結果を示すグラフである。

第15図は、同、本発明に基づくイオン伝導体のイオン伝導率の湿度依存性を示すグラフである。

20 第16図は、同、本発明に基づくイオン伝導体のイオン伝導率の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明に基づくイオン伝導体は、前記イオン解離性の基が結合された前記誘導体と、前記塩基性の基を有する前記物質とが混合されていることが好ましい。

また、後述するように、前記イオン解離性の基としてプロトン（ H^+ ）解離性の基が用いられ、プロトン伝導体として機能することができる。

第 1 図は、本発明に基づくイオン伝導体の一例の模式図である。

5 なお、第1図では、前記炭素材料として前記フラーレン分子（例えば C_{60} ）を用い、また前記イオン解離性の基として $-PO(OH)_2$ で表される前記プロトン解離性の基を用い、また前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとしてポリビニルイミダゾールを用いた場合である。

10 本発明に基づくイオン伝導体は、前記誘導体と、ポリマー化された前記塩基性の基を有する前記物質とでイオンコンプレックスを形成してなるので、水やメタノール溶液等に不溶であり、物理的に安定している。従って、例えば燃料電池等に用いれば室温等の低温下、及び乾燥時のスタートアップ可能な優れた性能を有するデバイスを実現することができる。

ここで、本発明に基づくイオン伝導体は、前記炭素物質に、前記イオン解離性の基及び前記塩基性の基が結合されていてもよく、この場合も上記したと同様の優れたイオン伝導性能を有している。

20 母体となる前記炭素物質としては、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、前記線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種を用いるが、前記イオン解離性の基を導入した後に、イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることが重要である。

25 前記炭素物質としての前記フラーレン分子は、球状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常は C_{36} 、 C_{60} (第2A図参

照)、 C_{70} (第2B図参照)、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{92} 、 C_{94} 、 C_{96} などから選ばれるフラーレン分子の単体、若しくはこれらの2種類以上の混合物が好ましく用いられる。

5 これらのフラーレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された(Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. Nature 1985. 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極の
10 アーク放電法による製造法が見出され、それ以来、前記フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

例えば、前記フラーレン分子に前記イオン解離性の基を結合させてなる前記誘導体を、多数凝集させた時、それがバルクとして示すイオン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の前記イオン解
15 離性の基に由来するイオンが移動に直接関わるため、乾燥雰囲気下においても、継続的に使用することができる。

また、前記フラーレン分子は特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い前記イオン解離性の基としての前記プロトン解離性の基において、水素イオンの電離の促進に大きく寄与し
20 ていると考えられ、優れたイオン伝導性を示す。また、一つのフラーレン分子中にかなり多くの前記イオン解離性の基を結合させることができるため、伝導に関与する水素イオンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなるので、実質的な伝導率を発現する。

25 本発明に基づくイオン伝導体を構成する前記誘導体は、その殆どが、前記フラーレン分子の炭素原子で構成されているため、重

量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。前記フラーレン分子の製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、前記フラーレン分子は他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられている。

5 本発明においては、前記フラーレン分子を母体とする前記誘導体に代えて、例えば炭素系電極のアーク放電法によりカーボン粉末からなるクラスターを得、このカーボン粉末に前記イオン解離性の基を結合させてなるクラスター誘導体を用いることができる。

10 ここで、前記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってイオン伝導性能が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、このクラスターは炭素を主成分とするものであって、炭素原子が、
15 炭素－炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。但し、必ずしも100%炭素クラスターのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。

20 この本発明に基づくイオン伝導体は、母体としての前記炭素クラスターに前記イオン解離性の基を結合させたものを主成分とするので、乾燥状態でもイオンが解離し易く、イオン伝導性を始め、前記したフラーレン誘導体からなるイオン伝導体と類似した効果を奏することができる。しかも、前記炭素クラスターの範ち
25 ゅうには後述するように多種類の炭素質が含まれるので、炭素質原料の選択幅が広いという効果も奏することができる。

- この場合、母体として前記炭素クラスターを用いるのは、良好なイオン伝導性を付与するためには、大量の前記イオン解離性の基を結合させることが必要であり、これは炭素クラスターによって可能になるからである。しかし、そうすると、固体状のイオン
- 5 伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、炭素クラスターは他の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることはなく（即ち、化学的に変化し難いため）、膜構造を維持することができる。
- 10 このような構成のイオン伝導体も、乾燥状態でも高いイオン伝導性を発揮することができ、第3図～第6図に示すような各種のものが、イオン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。
- まず、第3図に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、
- 15 球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを第4図に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフ
- 20 ラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子が sp^3 結合していると、第5図に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。
- 大部分の炭素原子が sp^2 結合しているクラスターは、グラファイトの平面構造を持つか、あるいはフラーレンやナノチューブ
- 25 の全体又は一部の構造を有する。このうち、グラファイトの構造

を有するものは、クラスターに電子伝導性を持つものが多いため、イオン伝導体の母体としては好ましくない。

それに対し、フラーレンやナノチューブのSP²結合は、一部にSP³結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、イオン伝導体の母体として好ましい。

また、前記誘導体が、前記炭素物質同士の化学的又は物理的な結合体又は架橋体からなっているてもよい。例えば、第6図は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

この炭素クラスター誘導体はそのまま、バインダーなしで膜状やペレットなどの形状に加圧成形することができる。本発明において、母体である炭素クラスターは長軸の長さが100nm以下のもの、とくに100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記基の数は2以上が望ましい。

さらに前記炭素クラスターとして、籠状構造体（前記フラーレン分子など）又は少なくとも一部に開放端をもつ構造体が好ましい。このような欠陥構造のフラーレンは、前記フラーレン分子の反応性を持つと同時に、加えて欠陥部すなわち開放部は更に高い反応性を持つ。従って、前記イオン解離性の基の導入が促進され、より高い基導入率が得られ、高いイオン伝導性が得られる。また、前記フラーレン分子に比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

他方、本発明に基づくイオン伝導体の母体として、前記筒状又は線状炭素の構造体を用いることが好ましい。前記筒状炭素の構造体としては、チューブ状、例えば直径が数nm以下、代表的には1～2nmのカーボンナノチューブであることが好ましい。ま

た、前記線状炭素の構造体としては、ファイバー状の形状、例えば直径が数 nm 以上、巨大なものでは直径が 1 μm にも達するカーボンファイバーであることが好ましい。

前記カーボンナノチューブ又は前記カーボンファイバーは、構造上電子を放出し易く、表面積を非常に大きくすることができるので、一層プロトン伝搬効率の向上を図ることができる。

第 7 A 図の斜視図及び第 7 B 図の一部断面図に示すような多層カーボンナノチューブのグラフェン構造（円筒状構造）は、欠陥のない高品質なカーボンナノチューブであり、これは電子放出材料として非常に高性能であることが知られている。第 7 C 図の斜視図に示すような構造を有する前記カーボンファイバーも本発明に好適に用いられる。

ここで好適に使用可能な前記カーボンナノチューブ又は前記カーボンファイバーは、アーク放電法又は化学的気相成長法（熱 CVD 法）により製造することが可能である。

一方、本発明に基づくイオン伝導体において、前記イオン解離性の基が、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NMSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NM}_2$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $=\text{CPO}(\text{OM})_2$ 及び $=\text{C}(\text{SO}_3\text{M})_2$ （但し、M は陽イオンとなる基、例えば活性水素基である。）からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましい。

また、本発明に基づくイオン伝導体は、少なくとも前記イオン解離性の基を有する官能基が前記炭素物質に結合しており、前記官能基が $-\text{A}-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{A}-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NMSO}_2-\text{R}^0$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NM}_2$ 及び $-\text{A}-\text{COOM}$ [但し、A は $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-$ 又は $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-$ であり（R 及び R' は互いに同一であっても異

なっているもよい C_xH_y 又は $C_xF_yH_z$ ($1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$) で表されるアルキル部位又はフッ化アルキル部位である。)、Mは陽イオンとなる基(例えば活性水素基)、 R^0 は $-CF_3$ 又は $-CH_3$ である。] からなる群より選ばれた少なくとも1種であってもよい。

さらに、前記イオン解離性の基と共に、電子吸引基、例えばニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子(フッ素、塩素など)、アルデヒド基、スルホン基などを炭素クラスターに導入してもよい。具体的には、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-COOR$ 、 $-CHO$ 、 $-COR$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3CF_3$ などである(ここでRはアルキル基を表わす)。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、前記イオン解離性の基からプロトン等のイオンが解離し易くなり、この解離されたイオンが、前記イオン解離性の基及び前記塩基性の基を介して一層移動し易くなる。

炭素クラスターに導入する前記イオン解離性の基の数は、炭素クラスターを構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、例えば前記フラーレン分子の場合、フラーレンの π 電子性を残し、有効な電子吸引性を出すためには、前記イオン解離性の基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以下であることが好ましい。

前記炭素クラスターに前記イオン解離性の基を導入するには、例えば、先ず炭素系電極のアーク放電によって炭素クラスターを合成し、続いてこの炭素クラスターを酸処理するか(硫酸などを用いる)、さらに加水分解等の処理を行うか、またはスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行えばよい。これによって、目的

生成物である炭素クラスター誘導体（前記イオン解離性の基を有する炭素クラスター）を容易に得ることができる。

例えば、炭素クラスターであるフラーレンに前記イオン解離性の基を導入したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクまたはフラーレン誘導体の集合体として示すイオン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の前記イオン解離性の基（例えば OSO_3H 基）に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。一つのフラーレン分子中にはかなり多くの前記イオン解離性の基を導入することができるため、伝導に関与する水素イオンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明に基づくイオン伝導体が実効的な伝導率を発現する理由である。

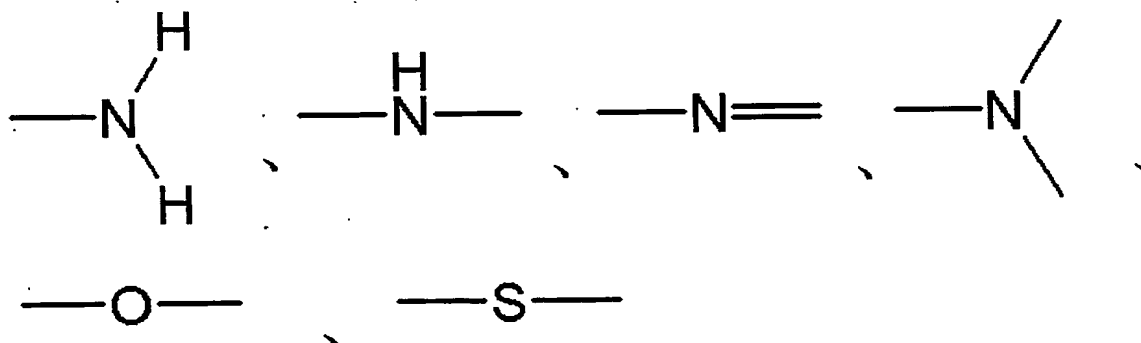
以上のように、前記イオン解離性の基を有する炭素クラスターは、それ自体でも酸の官能基の空間的密度が高いといった構造的性質や、母体である炭素クラスター（例えばフラーレン）の電子的性質などによりプロトン等のイオンが解離し、各サイト間をホッピングし易い構造が実現できるため、乾燥状態であってもプロトン等のイオンの伝導が実現される。

しかしながら、上述したようなフラーレン誘導体等の前記誘導体単独では、水やメタノール溶液等に可溶であり、これを燃料電池等のイオン伝導体として用いるとプロトン伝導の低下を招いてしまう。これに対し、第1図に例示するような本発明に基づくイオン伝導体は、前記誘導体と、ポリマー化された前記塩基性の基を有する前記物質とでイオンコンプレックスを形成してなる

ので、水やメタノール溶液等に不溶であり、物理的に安定しており、例えば燃料電池等に用いられれば室温等の低温下、及び乾燥時のスタートアップ可能な優れた性能を有するデバイスを実現することができる。

- 5 前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとしては、N原子、O原子及びS原子のうち少なくとも1種を構成元素として含有する化合物のポリマーが好適である。

また、前記物質のポリマーが下記構造式で表される構造部分の少なくとも1種を含むことが好ましい。これらはいずれも、非共有電子対を有する原子を含み、ルイス塩基性のある基である。



- また、前記物質のポリマーの前記塩基性の部位が、アミノ基、ピロリドン基、ピリジン基、イミダゾール基、ピリミジン基、ピペラジン基、ピロール基、ピロリジン基、ピラゾール基、ベンズイミダゾール基、フェニルイミダゾール基及びピラジン基からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

さらに、前記N原子含有化合物のポリマーが複素環式化合物のポリマーであることが好ましい。

- 前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーの具体例としては、第8図に構造式を示すような、イミダゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピラゾール、ベンズイミダゾール、フェニ

ルイミダゾール、ビニルイミダゾール、ピラジン、ピペラジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラン及びチオフェン、又はこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物の構造を有するポリマーを用いることができる。より具体的には、第8図(p)に示すようなポリ[4-ビニルイミダゾール]のようなポリマーを用いるのが好ましい。勿論、これらに限定されるものでないことは言うまでもない。

また、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとしては、例えば第9図に示す化合物を挙げることができる。

前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーの混入量は、前記イオン解離性の基の数と密接に関係している。実際には、前記イオン解離性の基と、前記塩基性の基との比（前記塩基性の基／前記イオン解離性の基）が、モル比で20以下、好ましくは0.05～20となるように、前記誘導体と前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとを混入したときに顕著に効果を発揮することができる。

上記モル比率が20を越える場合、イオン伝導体全体に対する前記イオン解離性の基の密度が減少したり、あるいは前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーの占有する体積などが大きくなり過ぎたりして、かえってプロトン等のイオン伝導率が低下する悪影響が出始める恐れがある。逆に、上記モル比率が0.05未満であると、前記物質のポリマーに由来する前記塩基性の基の数が前記イオン解離性の基の数の20分の1未満ということになり、イオンコンプレックス形成により水やメタノールに不溶化させることが困難となるため、本発明に基づくイオン伝導体が本

来有する上述したようなイオン伝導性を十分に発揮できないことがある。

本発明のイオン伝導体の製造方法は、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、前記線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる前記炭素物質に、前記イオン解離性の基が結合してなる前記誘導体と；前記塩基性の基を有する前記物質のモノマーと；を混合し、その後加熱重合を行う。これにより、前記誘導体と前記物質のポリマーとでイオンコンプレックスを形成してなる本発明に基づくイオン伝導体を製造することが可能である。

また、本発明のイオン伝導体の製造方法は、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、前記線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる前記炭素物質に、前記イオン解離性の基が結合してなる前記誘導体と；前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーと；を溶媒に溶解させて均一溶液にする工程と、前記溶媒を除去する工程とを有する。

また、本発明のイオン伝導体の製造方法は、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、前記線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる前記炭素物質に、前記イオン解離性の基が結合してなる前記誘導体と；前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーと；をそれぞれ溶媒に溶解させて各均一溶液にする工程と、これらの均一溶液を混合して不溶物を回収する工程とを有する。

前記誘導体単独では前記溶媒に可溶であるが、例えば前記誘導体と前記物質のポリマーとを均一溶液にすることにより、前記誘

導体と前記物質のポリマーとでイオンコンプレックスが形成され、前記溶媒に不溶となるので、前記不溶物として本発明に基づくイオン伝導体を得ることができる。

前記溶媒としては、例えば、トルエン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール、フェノール、クレゾール等のフェノール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、アセトニトリル、ピリジン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の窒素化合物、硫黄化合物、又は水等の無機溶媒を用いることができる。

本発明に基づくイオン伝導体は、そのまま所望の形状、例えばペレットや薄膜に加圧成形したり、濾過したりすることによる成形を行うことができる。この際、バインダーは不必要であり、このことは、プロトン等のイオンの伝導性を高める上でも、イオン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。特に、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーがバインダーとしての機能も果たし、良好な成膜性、成形性が付与される。勿論、バインダーとして第3の成分を加えることも可能である。第3の成分として使用可能な高分子材料としては、プロトン等のイオンの伝導性できるだけ阻害せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。具体例としては、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどを挙げることができる。また、前記第3の成分としての高分子バインダーは、例えば、上述したような本発明に基づくイオン伝導体の製造方法の製造過程において任意に混合し

てよい。

また、上述した以外にも、まず、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーを膜状に成形し、この膜を前記誘導体の溶液に浸漬することによって、前記物質のポリマーに前記誘導体をドーブ
5 させ、本発明に基づくイオン伝導体からなる膜を形成することもできる。さらに、前記物質のポリマーからなる膜に対し、前記誘導体の溶液を透過させることによって、前記物質のポリマーに前記誘導体をドーブさせ、本発明に基づくイオン伝導体からなる膜を形成してもよい。

10 本発明に基づくイオン伝導体及びその製造方法によれば、前記イオン解離性の基が結合してなる前記誘導体と、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとを有するので、水やメタノール溶液等に不溶であり、物理的に安定したイオン伝導体を得ることができる。

15 さらに、乾燥雰囲気中や、常温を含む広い温度領域（例えば約 160℃～-40℃の範囲）においても使用することができ、緻密でガス遮断性にも優れている。また、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーにより、乾燥雰囲気中においてもイオンの解離が促進されると共に、解離したイオンが前記塩基性の基を経由
20 して円滑に移動することが可能となるので、高いイオン伝導性を示す。

また、本発明のイオン伝導体は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。即ち、負極と、正極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に本発明に基づくイオン伝導体を好ましく適用す
25 ることができる。

更に具体的に言うと、前記負極及び／又は前記正極が、ガス電極である電気化学デバイスとか、前記負極及び／又は前記正極に活物質性電極を用いる電気化学デバイスなどに対し、本発明に基づくイオン伝導体を好ましく適用することが可能である。

5 以下、本発明に基づくイオン伝導体を、前記負極に燃料が供給されかつ前記正極に酸素が供給されてなる燃料電池に適用した例について説明する。

その燃料電池のプロトン伝導のメカニズムは第10図の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は負極（例えば水素極）
10 2と正極（例えば酸素極）3との間に挟持され、解離したプロトン（ H^+ ）は図面矢印方向に沿って負極2側から正極3側へと移動する。

第11図には、前記プロトン伝導部に本発明に基づくイオン伝導体を用いた燃料電池の一具体例を示す。この燃料電池は、触媒
15 2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子8及び9付きの負極（燃料極又は水素極）2及び正極（酸素極）3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（ H
20 2）14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて廃棄口18へ向かう酸素（空気）19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

25 かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1に本発明に基づくイオン伝導体を用いられているので、上述したと同様の効果が奏

せられる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

- 5 前記誘導体として、第 1 2 図に示すようなスルホン酸系フラーレン誘導体を用い、また前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとして、第 8 図 (p) に示すポリビニルイミダゾールを用いた。ポリビニルイミダゾールは、文献 *Macromolec. Syn.*, 1974, 5, 43 の合成方法に基づいて製造した。
- 10 スルホン酸系フラーレン誘導体及びポリビニルイミダゾールをそれぞれ、メタノール溶液に均一に溶解させた後、この 2 つの溶液を混合した。混合すると同時に、スルホン酸系フラーレン誘導体とポリビニルイミダゾールとでイオンコンプレックスが形成されるため、メタノール溶液に不溶となり、沈殿物が生成する。
- 15 この沈殿物を回収し、40℃で12時間真空乾燥することによって得られた本発明に基づくイオン伝導体を水又はメタノール溶液に浸したが、1週間経過しても溶解することはなかった。
- 上記のようにして得られたイオン伝導体を直径 4 mm の円形のペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにもかかわらず、
- 20 成形性に優れており、容易にペレット化することができた。
- そして、この成形したペレットを用い、交流インピーダンス法によって伝導率を測定した。測定に際しては、まず、上記に作製したペレット両面を直径 4 mm の金板で挟み、これに 10 MHz
- 25 から 1 Hz までの交流電圧 (振幅 100 mV) を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。なお、測定は乾燥雰

雰囲気下及び加湿雰囲気下の2通りで行った。

第13図は、スルホン酸系フラーレン誘導体：ポリビニルイミダゾール＝6：1の割合で混合したサンプルの乾燥雰囲気下、25℃におけるコールコールプロットである。

5 第13図より明らかなように、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測された。これは、徐々に直流電圧に近づくに伴って金電
10 極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、金電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、即ちイオン（プロトン）であることが分かる。

第13図のコールコールプロットの高周波数側に見られる円
15 弧のX軸切片から、このイオン伝導率を求めることができる。このイオン伝導率の温度依存性を第14図に示す。第14図より明らかなように、本発明に基づくイオン伝導体は、乾燥雰囲気中でも、広い温度領域において高いイオン伝導率を示し、温度の上昇と共にイオン伝導率も上昇した。

20 次に、スルホン酸系フラーレン誘導体：ポリビニルイミダゾール＝4：1の割合で混合したサンプルについて、交流インピーダンス法によって伝導率を測定し、伝導率の湿度依存性を測定した。具体的には、作製したペレット両面を直径4mmの金板で挟み、これを所定の湿度、25℃に保った恒温恒湿槽に入れ、1MHz
25 から1Hzまでの交流電圧（振幅100mV）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。複素インピーダンス

は、時間と共に変化し、3時間以降はほぼ一定であったため、湿度を変化させ、4時間経過した後に測定を行い、コールコールプロットの高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、このイオン伝導率を求めた。結果を第15図に示す。第15図より明らかなように、湿度の上昇と共にイオン伝導率も高くなり、相対湿度95%で $4.5 \times 10^{-2} (S/cm)$ の高いイオン伝導率を示した。

実施例2

モノマーであるビニルイミダゾール(VIm)とメタノリン酸フラーレン(MPF)を混合した後、加熱して重合することを試みた。VImの融点は約82℃であり、高温状態ではモノマーが液体として存在すること、またリン酸基はカチオン重合の開始剤となりうるという2つの理由により溶媒や開始剤を別に添加せずに重合を試みた。VImとリン酸基の比が3:1及び9:1になるように混合し、16時間100℃に保温した。VImが溶解すると均一に混ざることを目視で確認した。16時間後、室温まで放冷した。得られた固体に水を添加すると徐々にMPFが水に溶解している様子が確認され、不溶化が完全に行えていないものの、単独のMPFと比較するとかなり溶け難くなっていることが分かった。

上記のようにして得られた本発明に基づくイオン伝導体について、室温下、乾燥雰囲気中にてイオン伝導率を測定した。結果を第16図に示す。第16図より明らかなように、MPF単独に比べ、VIm:リン酸基=3:1ではイオン伝導率が低下、9:1では上昇している。この結果は、重合後に残存する未反応モノマー量の差によるものと推察される。未反応モノマーが多く残っている方がおそらく高イオン伝導を与えられると思われる。さらに、

重合温度を150℃にて行った場合、不溶化が更に進行した。

実施例1及び実施例2より明らかなように、本発明に基づくイオン伝導体は、前記イオン解離性の基を有する前記誘導体としてのフラーレン誘導体と、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマー化された化合物とでイオンコンプレックスを形成してなるので、水やメタノール溶液に可溶であったフラーレン誘導体を不溶化することができ、また、室温等の低温化、及び乾燥状態においても良好なプロトン伝導を発現することができた。このため、プロトン交換膜として本発明に基づくイオン伝導体を用いれば、水やメタノール溶液に不溶であるため、物理的に安定であり、かつ乾燥時のスタートアップ可能な燃料電池等の電気化学デバイスを実現することができる。

以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

例えば、上記に前記イオン解離性の基が結合された前記誘導体と、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとが混合されている例を説明したが、本発明に基づくイオン伝導体は、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、線状又は筒状炭素の前記構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる前記炭素物質に、前記イオン解離性の基及び前記塩基性の基が結合されていてもよい。

また、前記燃料電池等の本発明に基づく電気化学デバイスにおいて、その形状、構成、材質等は本発明を逸脱しない限り、適宜選択可能である。

さらに、本発明に基づくイオン伝導体は、上述したプロトン(H⁺)の他にもリチウムイオン等のイオン伝導に用いることができ、

アルカリ二次電池等にも適用可能である。

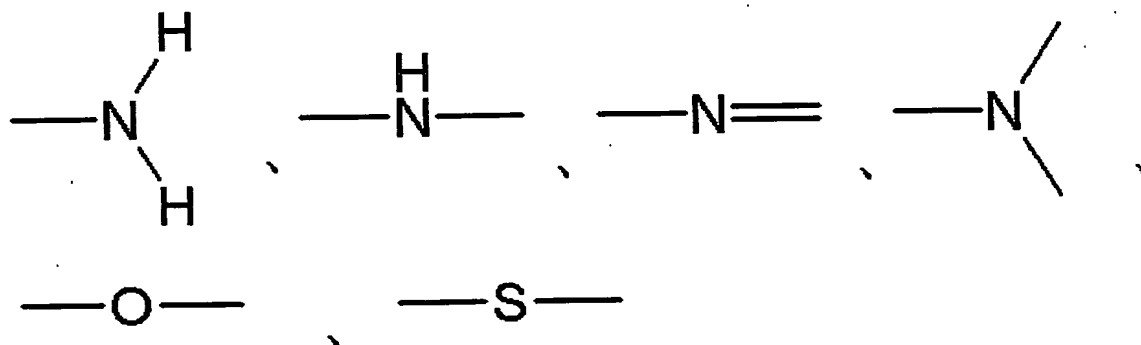
請求の範囲

1. フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；を有する、イオン伝導体。
2. 前記誘導体が、前記炭素物質同士の化学的又は物理的な結合体又は架橋体からなる、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。
3. 前記イオン解離性の基が結合された前記誘導体と、前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとが混合されている、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。
4. 前記イオン解離性の基の少なくとも1個が酸性官能基である、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。
5. 前記イオン解離性の基と、前記塩基性の基との比（前記塩基性の基／前記イオン解離性の基）が、モル比で20以下である、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。
6. 前記イオン解離性の基が、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NMSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NM}_2$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $=\text{CPO}(\text{OM})_2$ 及び $=\text{C}(\text{SO}_3\text{M})_2$ （但し、Mは陽イオンとなる基である。）からなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。
7. 少なくとも前記イオン解離性の基を有する官能基が前記炭素物質に結合しており、前記官能基が $-\text{A}-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{A}-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NMSO}_2-\text{R}^0$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NM}_2$ 及び

$-A-COOM$ [但し、 A は $-O-$ 、 $-R-$ 、 $-O-R-$ 、 $-R-O-$ 、 $-O-R-O-$ 又は $-R-O-R'-$ であり(R 及び R' は互いに同一であっても異なってもよい C_xH_y 又は $C_xF_yH_z$ ($1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$)で表されるアルキル部位又はフッ化アルキル部位である。)、 M は陽イオンとなる基、 R^0 は $-CF_3$ 又は $-CH_3$ である。] からなる群より
 5 選ばれた少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。

8. 前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーが、 N 原子、
 10 O 原子及び S 原子のうち少なくとも1種を含有した化合物のポリマーである、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。

9. 前記物質のポリマーが下記構造式で表される構造部分の少なくとも1種を含む、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。



15 10. 前記物質のポリマーの前記塩基性の部位が、アミノ基、ピロリドン基、ピリジン基、イミダゾール基、ピリミジン基、ピペラジン基、ピロール基、ピロリジン基、ピラゾール基、ベンズイミダゾール基、フェニルイミダゾール基及びピラジン基からなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載したイオン伝導体。
 20

11. 前記 N 原子含有化合物のポリマーが複素環式化合物のポ

リマーである、請求の範囲第 8 項に記載したイオン伝導体。

1 2. 前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーがイミダゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピラゾール、ベンズイミダゾール、フェニルイミダゾール、ビニルイミダゾール、ピラジン、
5 ピペラジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラン及びチオフェン、又はこれらの誘導体の構造を有するポリマーからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、請求の範囲第 9 項に記載したイオン伝導体。

1 3. フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、
10 線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；を溶媒に溶解させて均一溶液にする工程と、

前記溶媒を除去する工程とを有する、イオン伝導体の製造方法。

1 4. フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、
15 線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；をそれぞれ溶媒に溶解させて各均一溶液にする工程と、

20 これらの均一溶液を混合して不溶物を回収する工程とを有する、イオン伝導体の製造方法。

1 5. フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、
線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘
25 導体と；塩基性の基を有する物質のモノマーと；を混合する工程と、

前記混合物の重合を行い、前記誘導体と前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーとを有するイオン伝導体を作製する工程と

を有する、イオン伝導体の製造方法。

- 5 16. 前記イオン解離性の基と、前記塩基性の基とのモル比を20以下とする、請求の範囲第13、14又は15項に記載したイオン伝導体の製造方法。

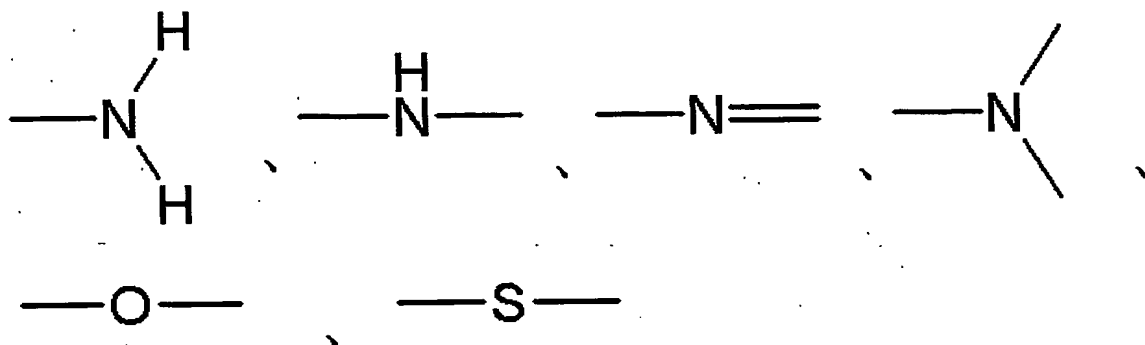
17. 前記イオン解離性の基として、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NMSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NM}_2$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $=\text{CPO}(\text{OM})_2$ 及び $=\text{C}(\text{SO}_3\text{M})_2$ （但し、Mは陽イオンとなる基である。）からなる群より選ばれた少なくとも1種を用いる、請求の範囲第13、14又は15項に記載したイオン伝導体の製造方法。
- 10

18. 前記誘導体として少なくとも前記イオン解離性の基を有する官能基が結合された前記炭素物質を用い、前記官能基として
- 15 $-\text{A}-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{A}-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NMSO}_2-\text{R}^0$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NM}_2$ 及び $-\text{A}-\text{COOM}$ [但し、Aは $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-$ 又は $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-$ であり（R及びR'は互いに同一であっても異なってもよい C_xH_y 又は $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$ （ $1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$ ）で表されるアルキル部位又はフッ化アルキル部位である。）、Mは陽イオンとなる基、 R^0 は $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{CH}_3$ である。] からなる群より選ばれた少なくとも1種を用いる、請求の範囲第13、14又は15項に記載したイオン伝導体の製造方法。
- 20 25

19. 前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーを、N原子、

○原子及びS原子のうち少なくとも1種を含有した化合物のポリマーとする、請求の範囲第13、14又は15項に記載したイオン伝導体の製造方法。

20. 下記構造式で表される構造部分の少なくとも1種を含む前記物質のポリマーを用いる、請求の範囲第13、14又は15項に記載したイオン伝導体の製造方法。



21. 前記物質の前記塩基性の部位として、アミノ基、ピロリドン基、ピリジン基、イミダゾール基、ピリミジン基、ピペラジン基、ピロール基、ピロリジン基、ピラゾール基、ベンズイミダゾール基、フェニルイミダゾール基及びピラジン基からなる群より選ばれた少なくとも1種を用いる、請求の範囲第13、14又は15項に記載したイオン伝導体の製造方法。

22. 前記N原子含有化合物のポリマーとして複素環式化合物のポリマーを用いる、請求の範囲第19項に記載したイオン伝導体の製造方法。

23. 前記塩基性の基を有する前記物質のポリマーを、イミダゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピラゾール、ベンズイミダゾール、フェニルイミダゾール、ビニルイミダゾール、ピラジン、ピペラジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラン及びチオフェン、又はこれらの誘

導体の構造を有するポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種とする、請求の範囲第20項に記載したイオン伝導体の製造方法。

24. 負極と、正極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記イオン伝導体が、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる炭素物質に、イオン解離性の基が結合してなる誘導体と；塩基性の基を有する物質のポリマーと；を有する、電気化学デバイス。

25. 前記イオン伝導体が、請求の範囲第2項～第12項のいずれか1項に記載したイオン伝導体である、請求の範囲第24項に記載した電気化学デバイス。

26. 燃料電池として構成されている、請求の範囲第24項に記載した電気化学デバイス。

1/16

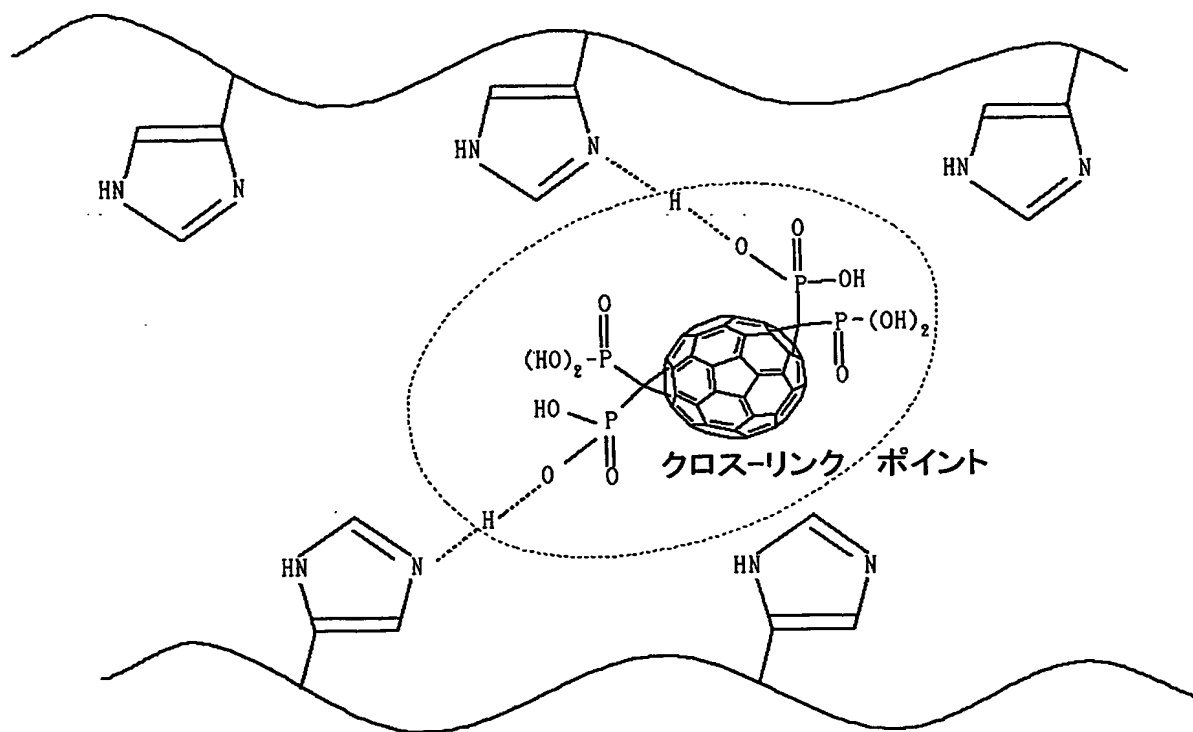


Fig.1

3/16

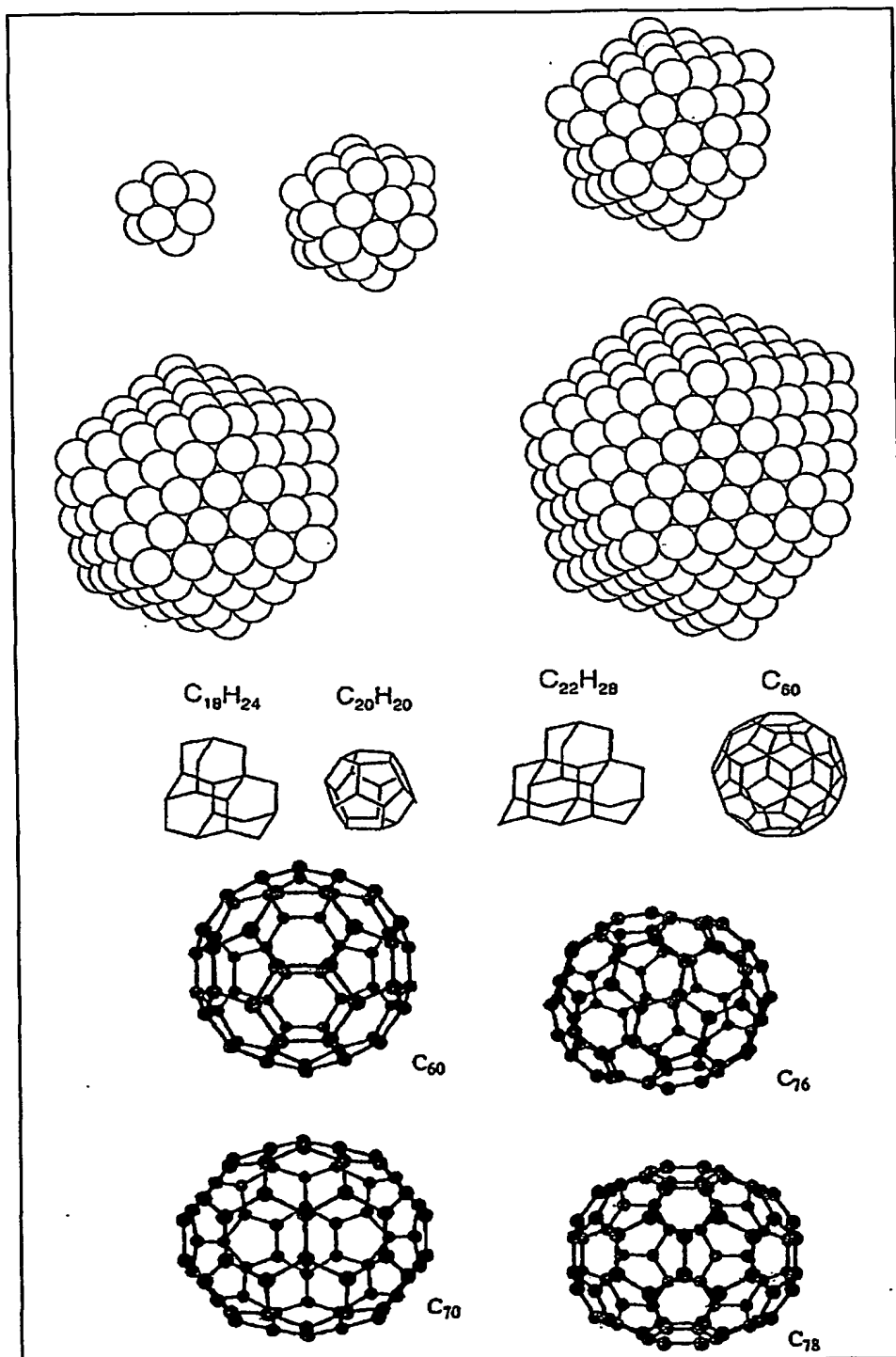


Fig.3

4/16

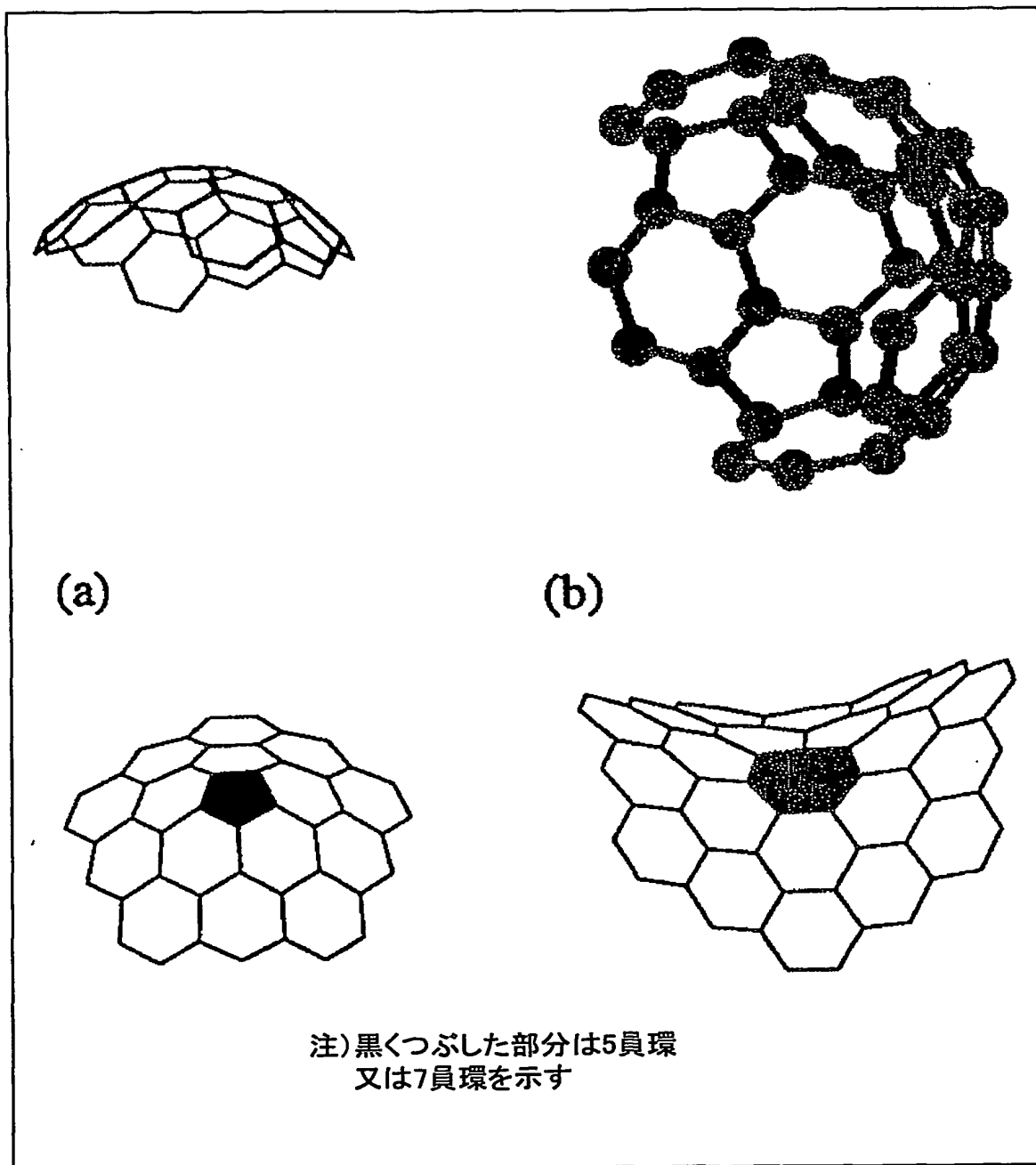
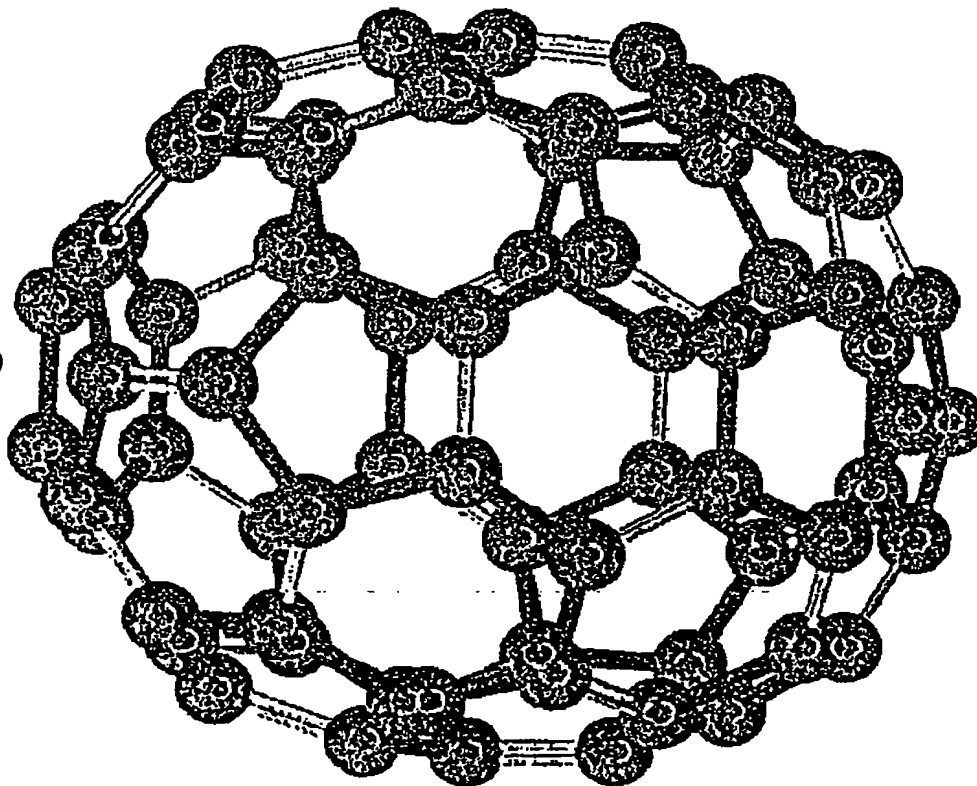


Fig.4

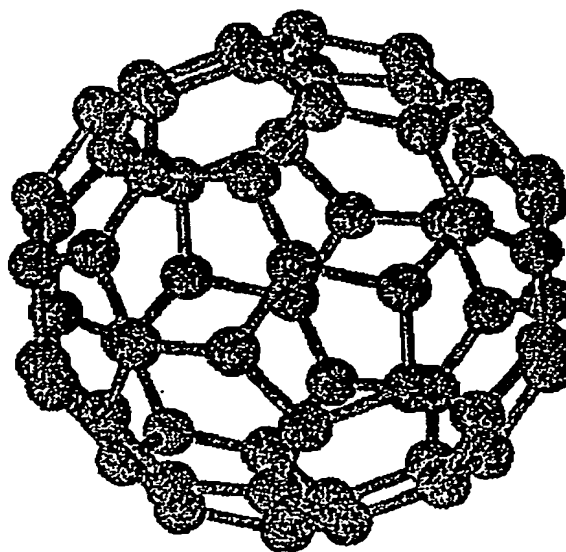
2/16

Fig.2B



C₇₀

Fig.2A



C₆₀

5/16

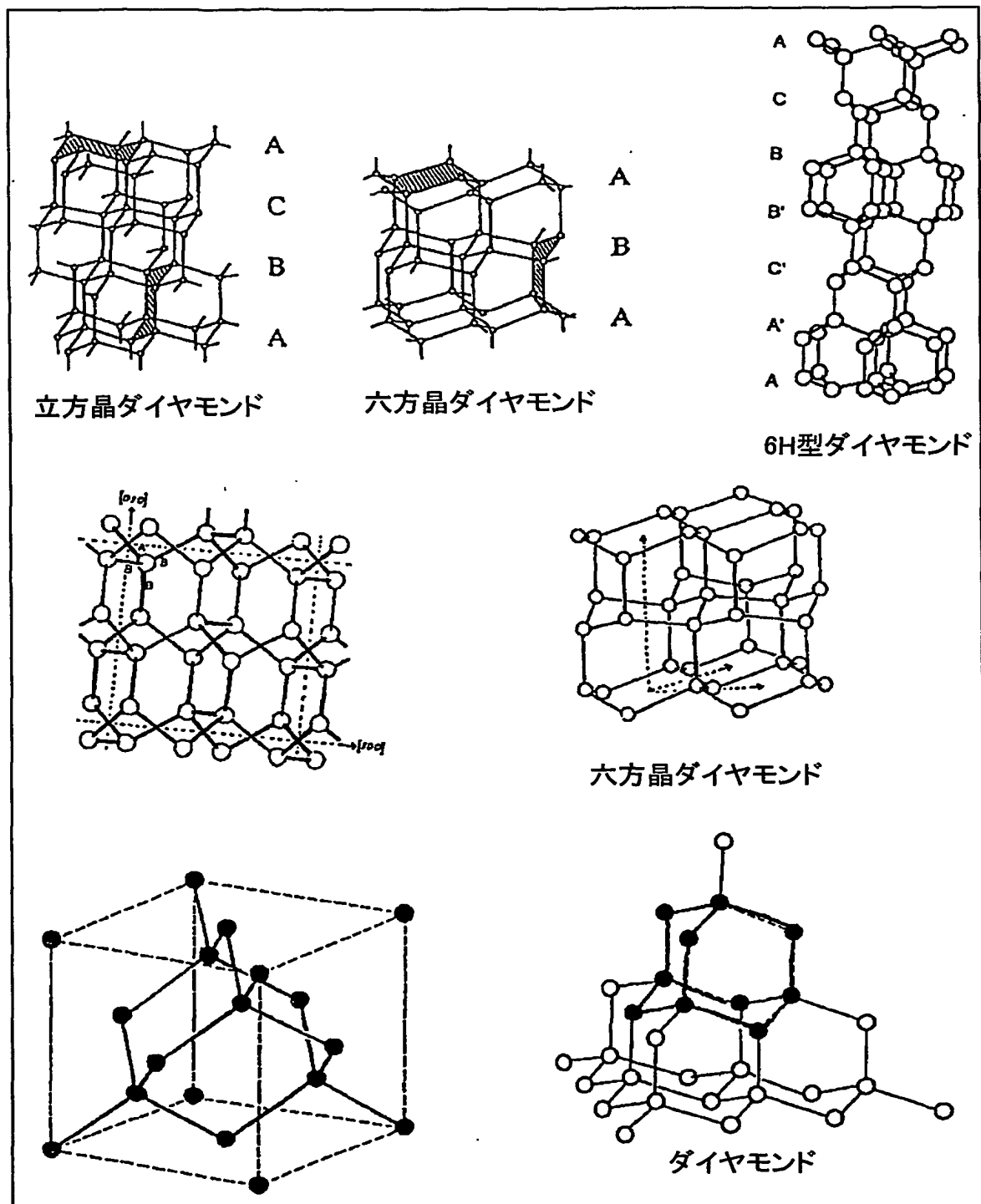


Fig.5

6/16

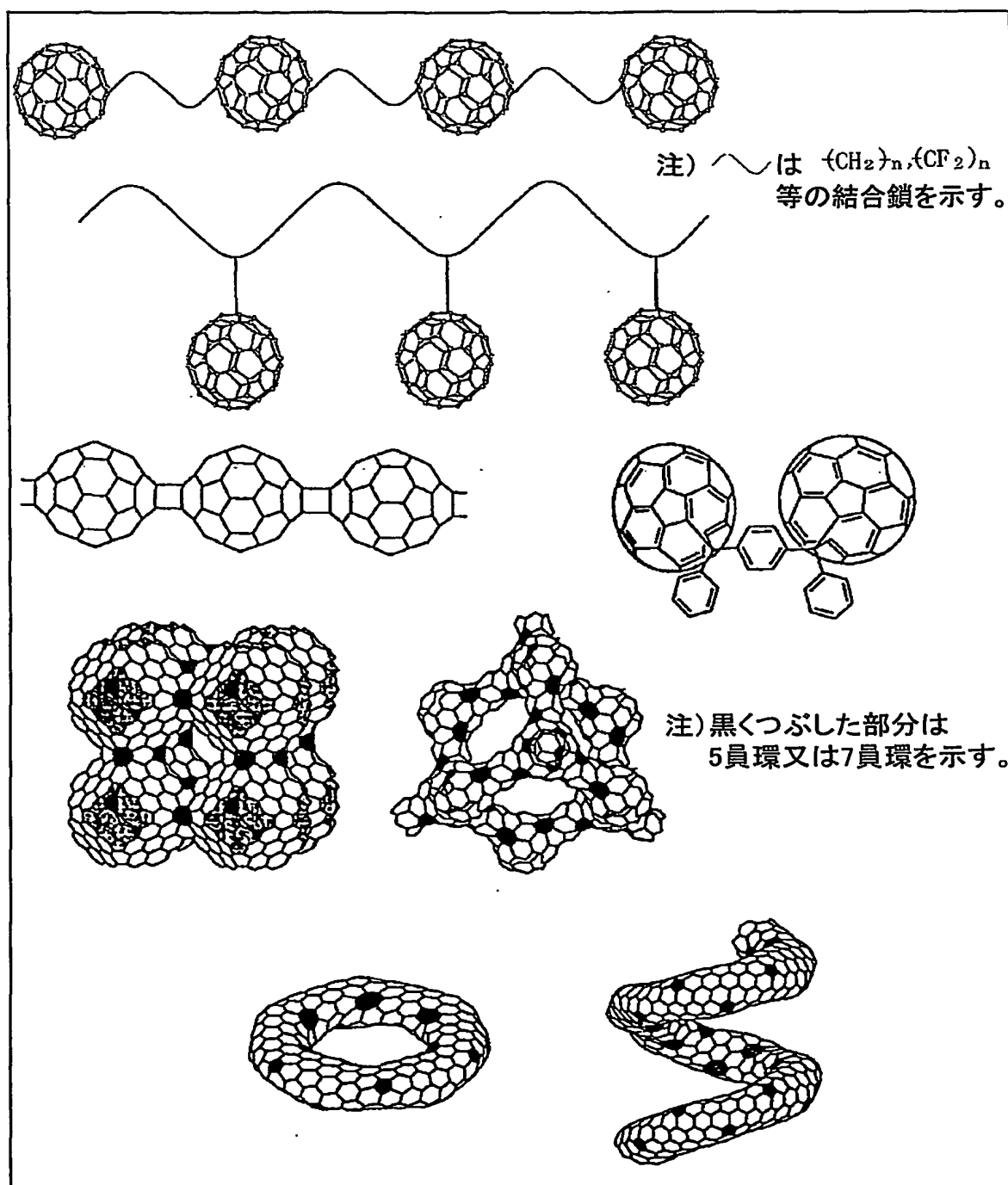


Fig.6

7/16

Fig.7A

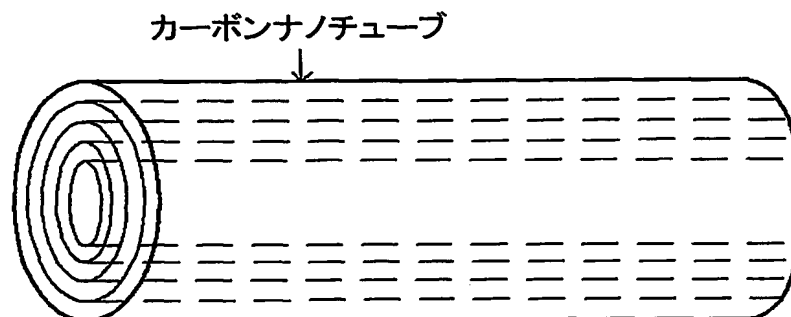


Fig.7B

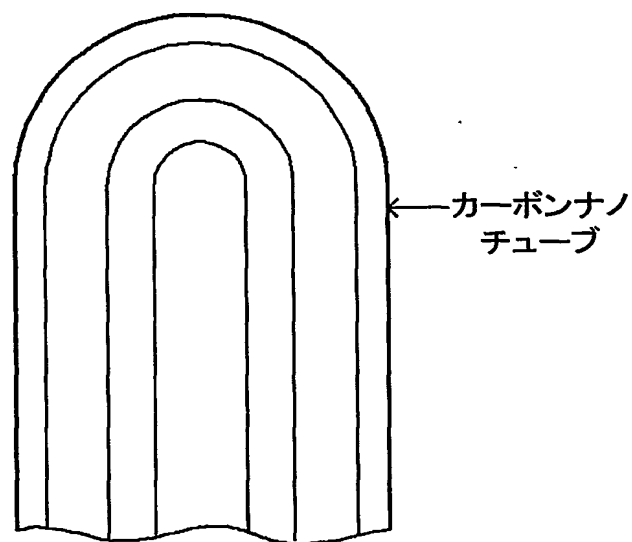
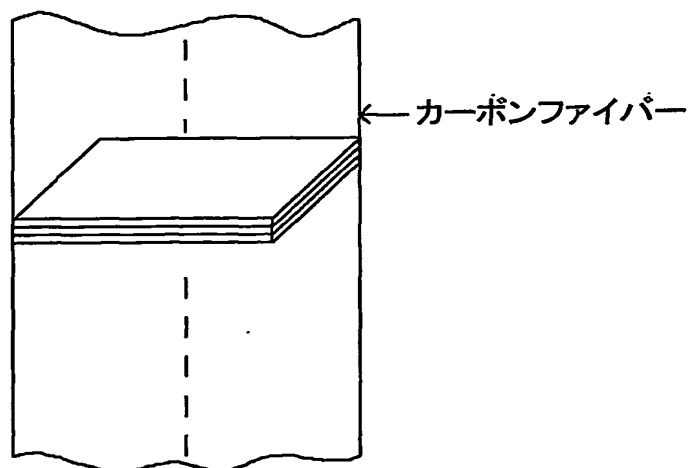


Fig.7C



8/16

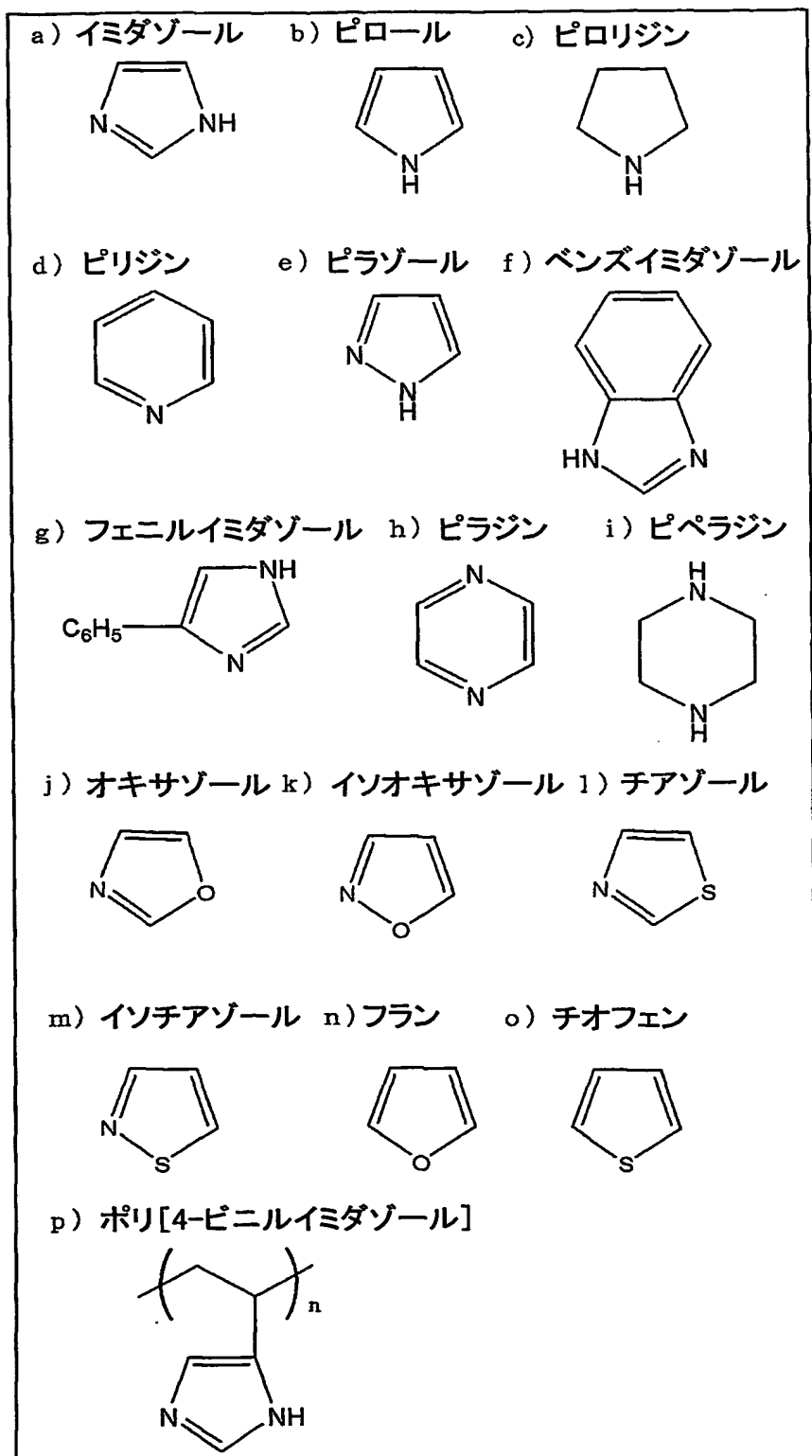


Fig.8

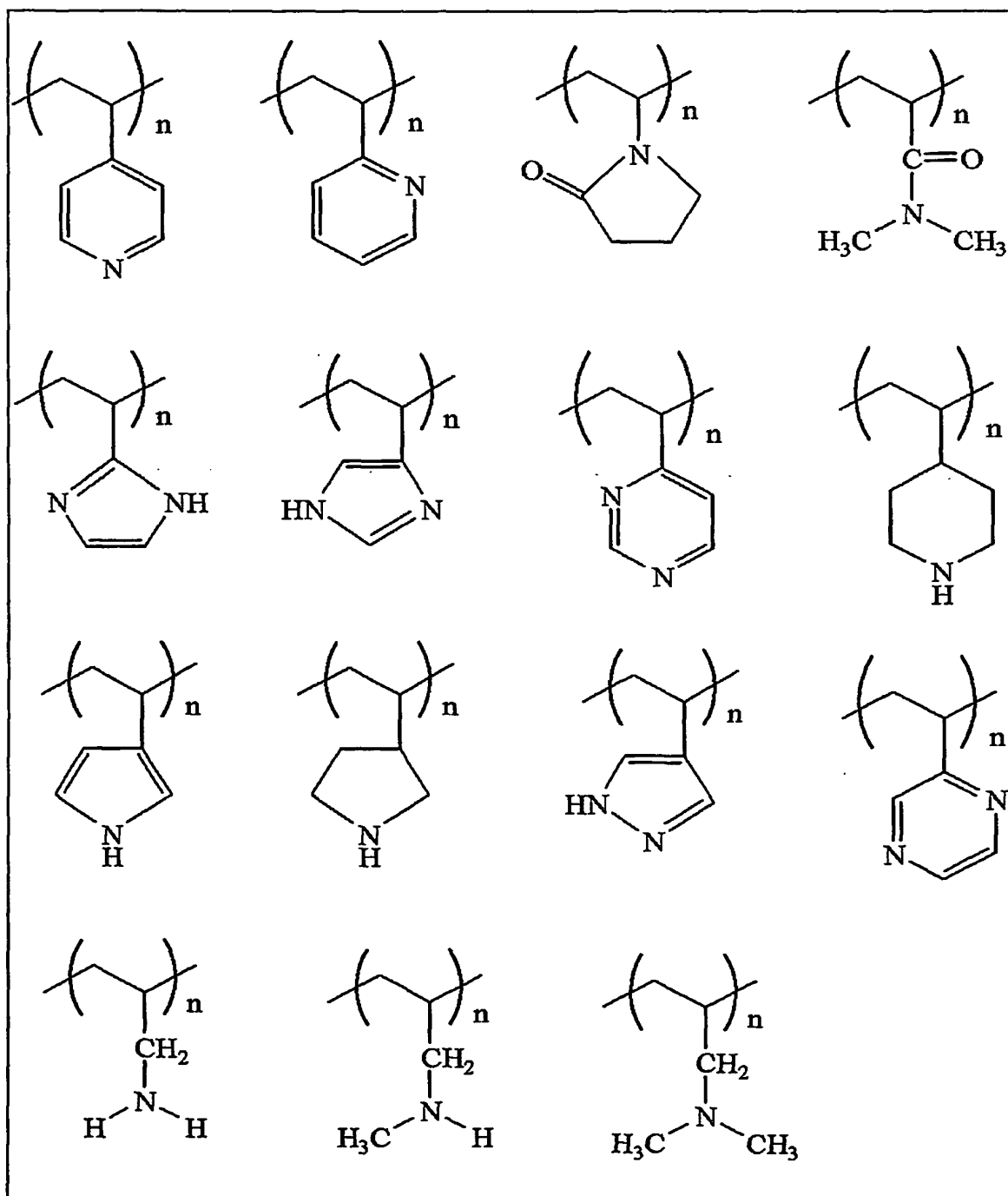


Fig.9

10/16

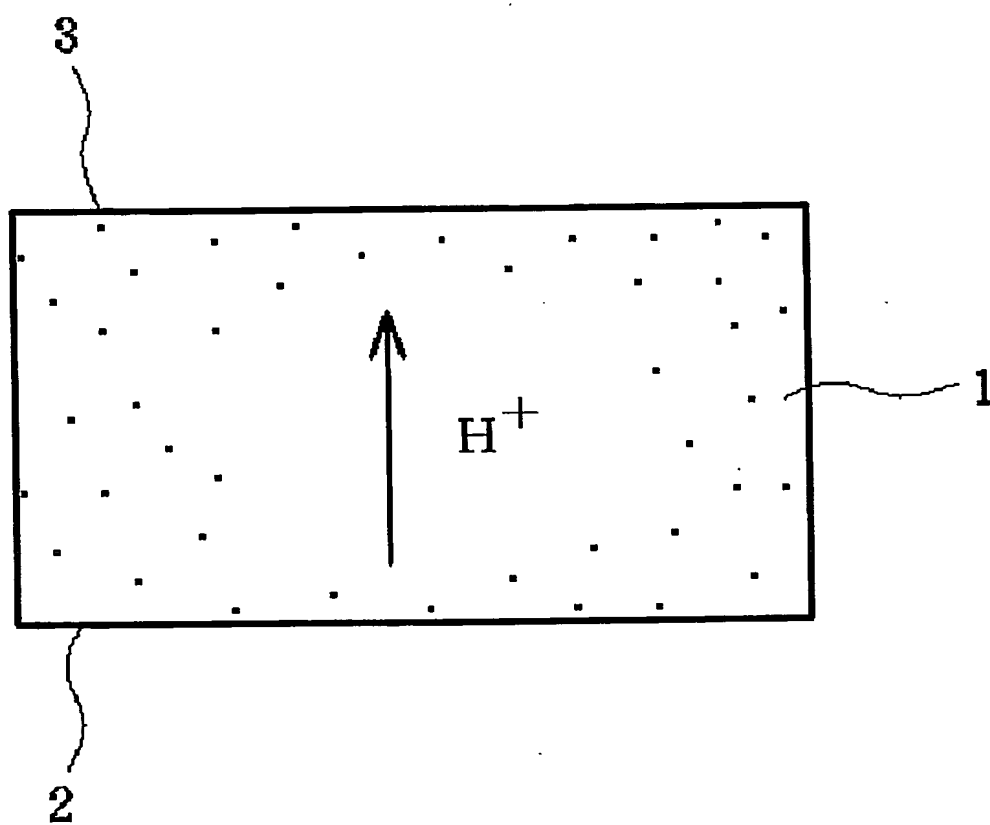


Fig.10

11/16

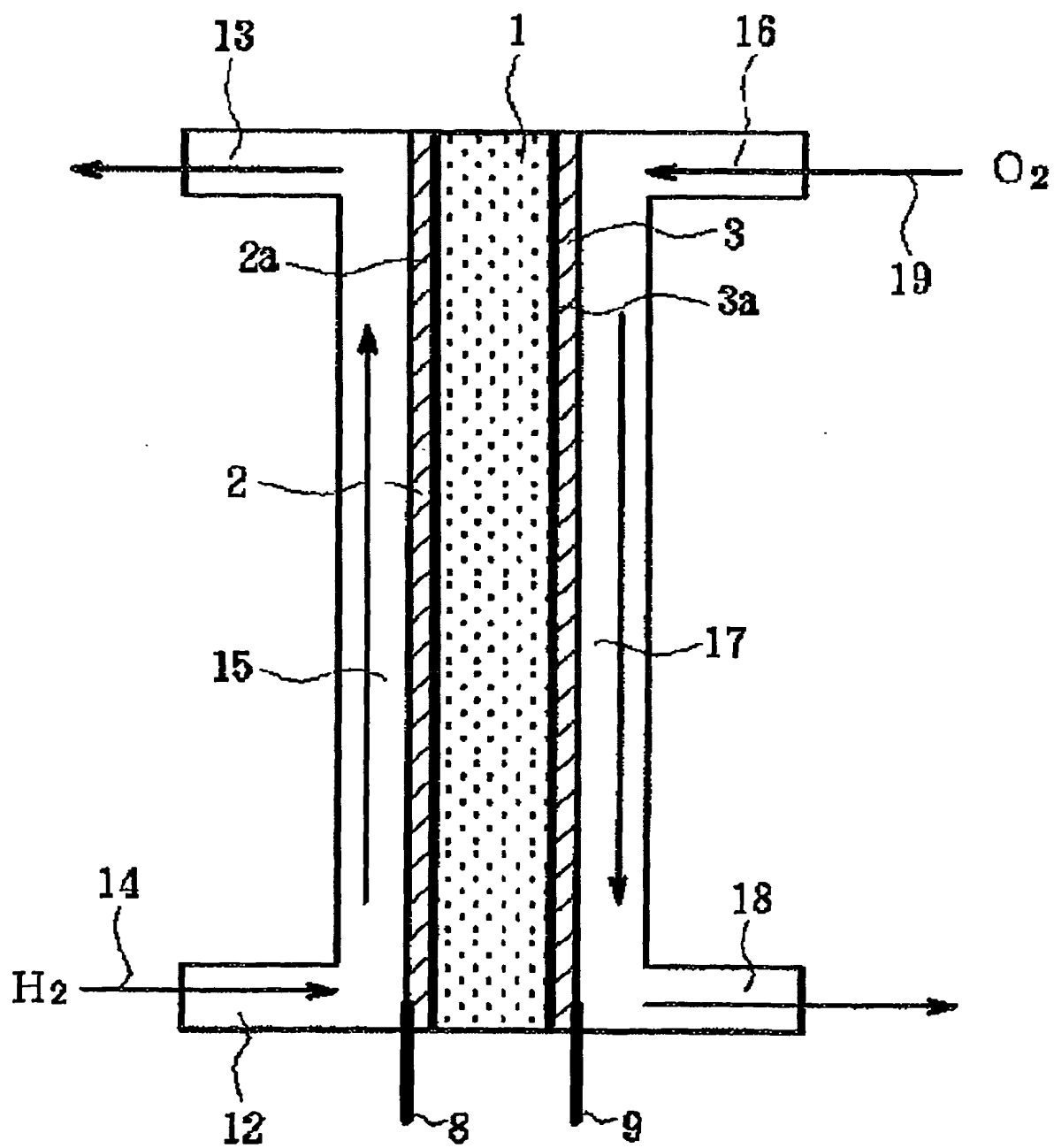


Fig.11

12/16

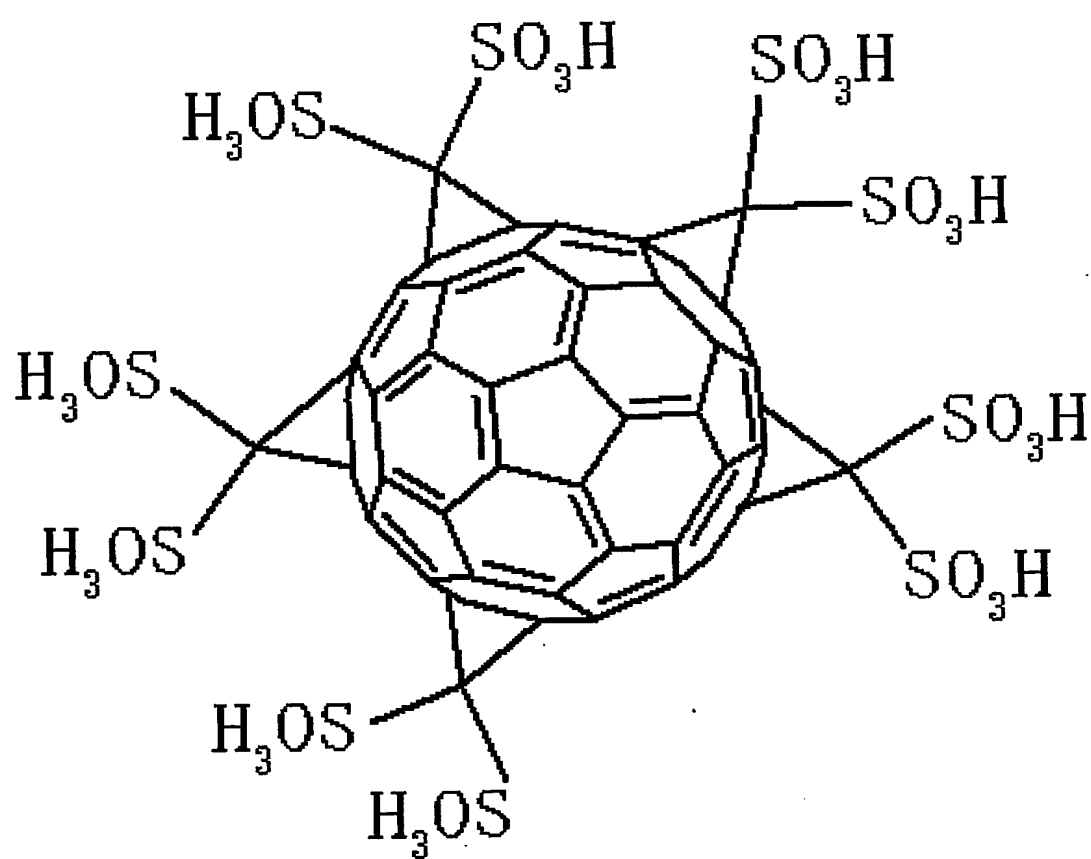


Fig.12

13/16

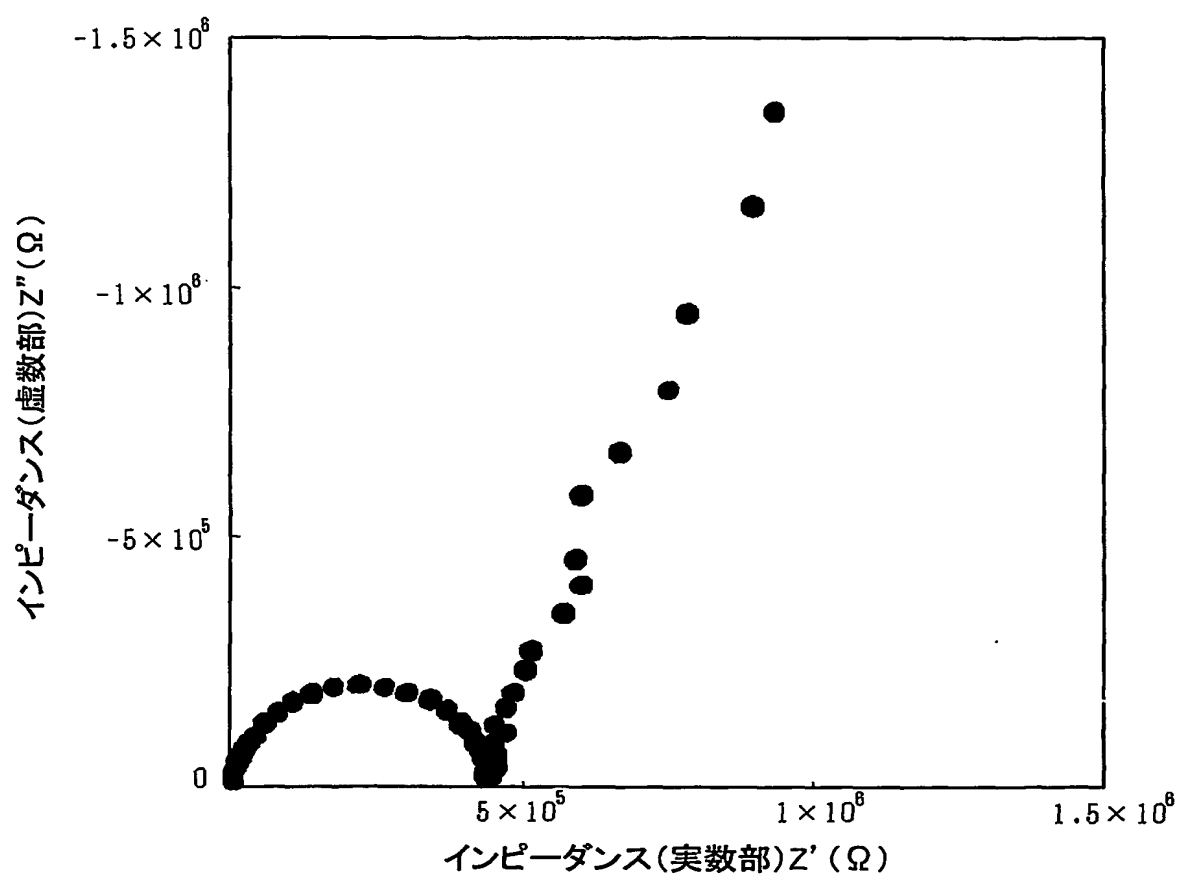


Fig.13

14/16

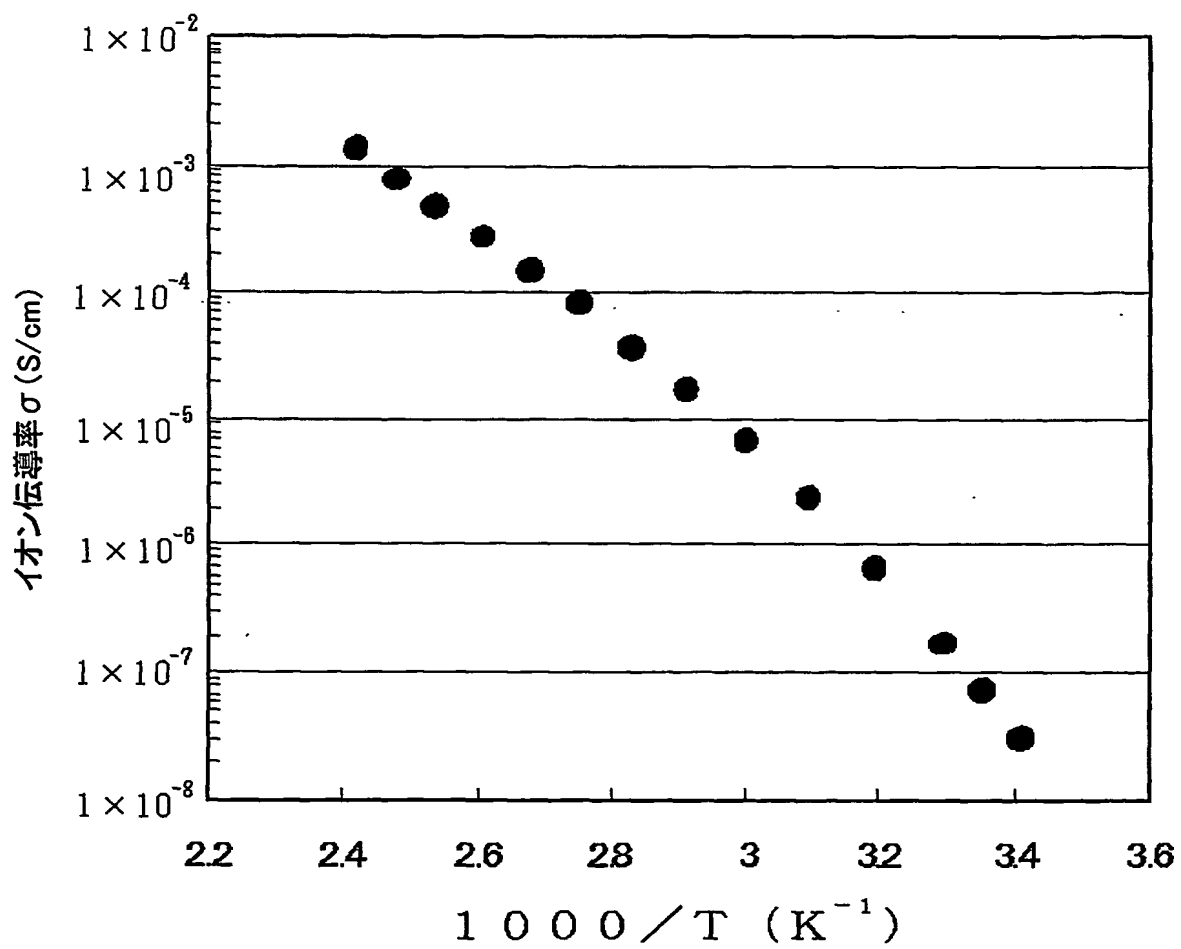


Fig.14

15/16

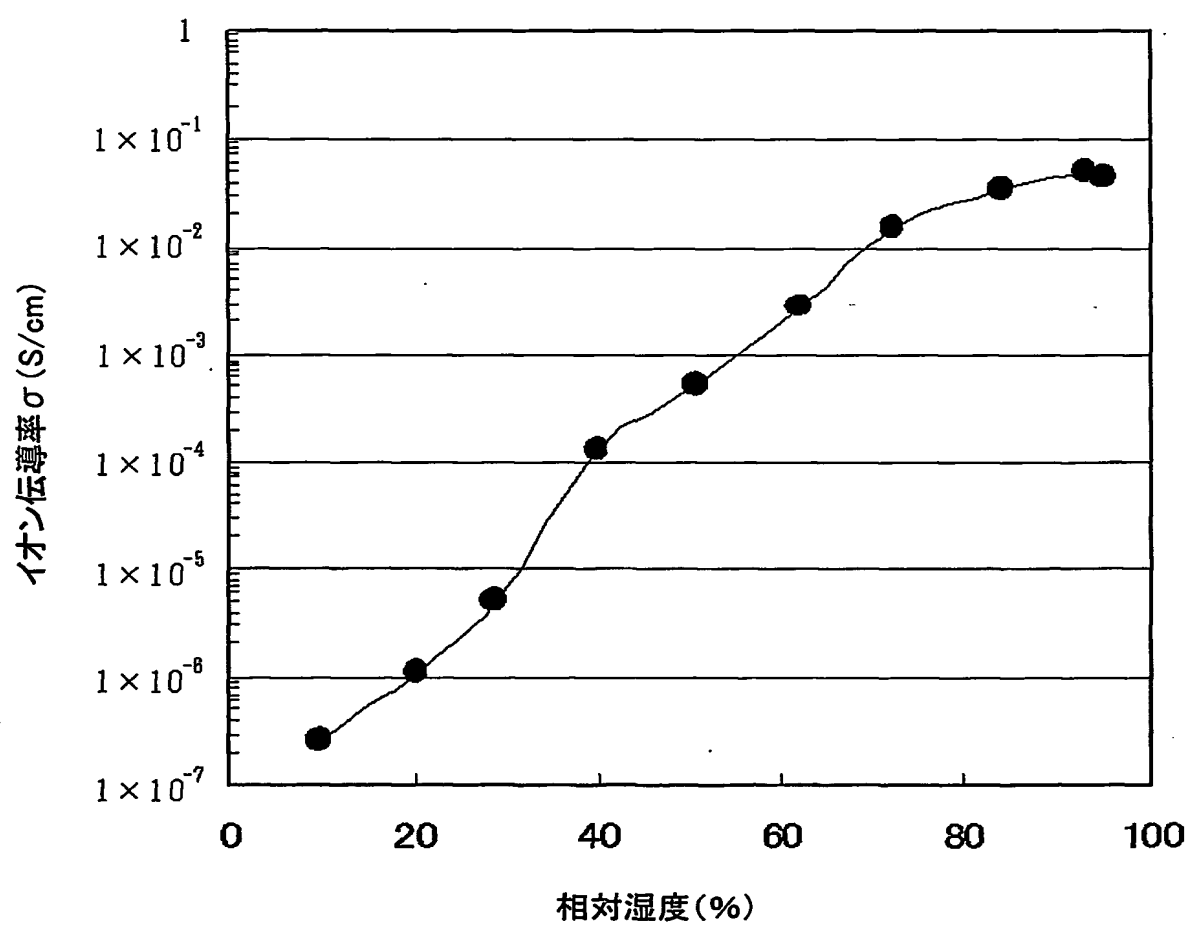


Fig.15

16/16

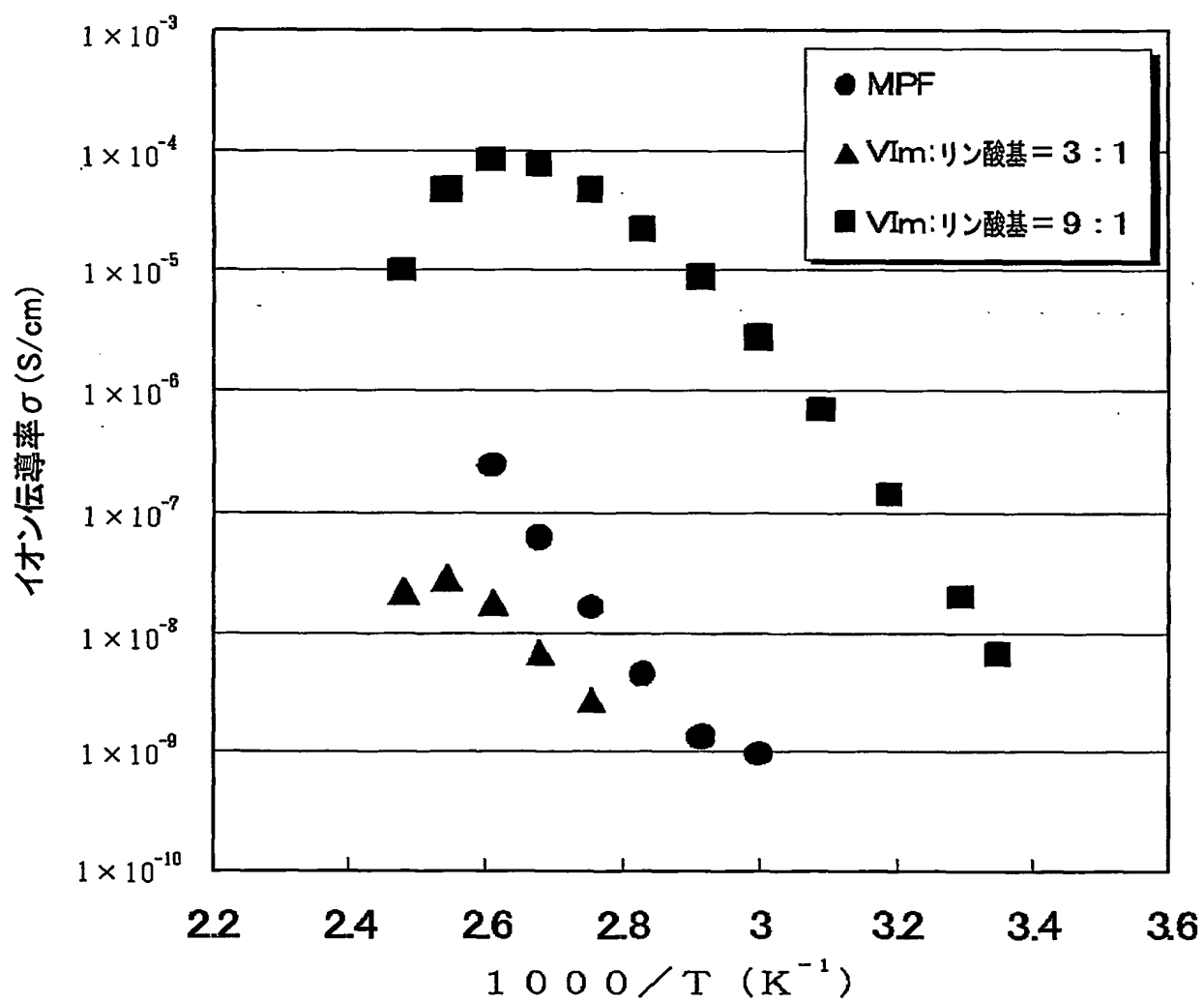


Fig.16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-123793 A (Sony Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Full text (Family: none)	1-26
X	JP 2003-86022 A (Sony Corp.), 20 March, 2003 (20.03.03), Par. Nos. [0014] to [0032] & WO 03/003492 A1 & EP 1411568 A1	1-26
A	WO 2002/058177 A1 (Sony Corp.), 25 July, 2002 (25.07.02), (Family: none)	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2004 (12.11.04)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2004 (30.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011127

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-265698 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01B1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01B1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-123793 A (ソニー株式会社) 2003.04.25, 全文 (ファミリーなし)	1-26
X	JP 2003-86022 A (ソニー株式会社) 2003.03.20, 【0014】 ~ 【0032】 & WO 03/003492 A1 & EP 1411568 A1	1-26
A	WO 2002/058177 A1 (ソニー株式会社) 2002.07.25, (ファミリーなし)	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.11.2004

国際調査報告の発送日

30.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	JP 2004-265698 A (触媒化成工業株式会社) 2004. 09. 24, (ファミリーなし)	1-26